

Docket No. 0834-0243-0/tsh



GP 18
1773
#5
22500

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hideaki SAKURAI, et al.

GAU: 1868

SERIAL NO: 09/457,743

EXAMINER:

FILED: December 10, 1999

FOR: PROTECTIVE THIN FILM FOR FPDS, METHOD FOR PRODUCING SAID THIN FILM AND FPDS USING SAID THIN FILM

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	10-351167	December 10, 1998
JAPAN	11-136599	May 18, 1999
JAPAN	11-139766	May 20, 1999
JAPAN	11-182814	June 29, 1999

RECEIVED
JUL 21 2000
TC 1700 MAIL ROOM

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon
Registration No. 24,618



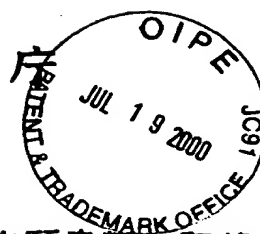
22850

WILLIAM E. BEAUMONT
REGISTRATION NUMBER 30,996

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

09/457,743

日 本 国 特 許
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 8 年 1 2 月 1 0 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 0 年 特 許 願 第 3 5 1 1 6 7 号

出 願 人

Applicant (s):

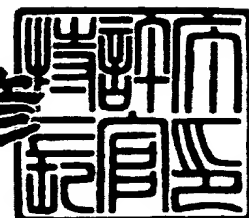
三菱マテリアル株式会社

RECEIVED
JUL 21 2000
TC 1700 MAIL ROOM

2 0 0 0 年 6 月 2 3 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 4 8 9 0 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 P8MB088B

【提出日】 平成10年12月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01J 11/00

【発明の名称】 F P D用保護膜及びその製造方法並びにこれを用いた F
P D

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル
株式会社 総合研究所内

【氏名】 桜井 英章

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル
株式会社 総合研究所内

【氏名】 黒光 祥郎

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル
株式会社 総合研究所内

【氏名】 山下 行也

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085372

【弁理士】

【氏名又は名称】 須田 正義

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第183818号

【出願日】 平成10年 6月30日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第183819号

【出願日】 平成10年 6月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003285

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9006039

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 FPD用保護膜及びその製造方法並びにこれを用いた FPD

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板(13)の表面に形成されたMgO膜(14a)と、前記MgO膜(14a)の表面に形成されたフッ化物層(14b)とを備えた FPD用保護膜。

【請求項 2】 基板(13)の表面に形成されるMgO膜(34a)がフッ化物層にて被覆されたMgO粉末を用いて形成された FPD用保護膜。

【請求項 3】 フッ化物層が MgO_xF_y ($0 \leq x < 1$, $0 < y \leq 2$)である請求項 1 又は 2 記載の FPD用保護膜。

【請求項 4】 フッ化物層がガス状フッ素化剤とMgOとの反応によって得られた請求項 1 又は 2 記載の FPD用保護膜。

【請求項 5】 ガス状フッ素化剤がフッ素ガス、フッ化水素ガス、 BF_3 、 SbF_5 又は SF_4 のいずれかである請求項 4 記載の FPD用保護膜。

【請求項 6】 フッ化物層の厚さが0.1～1000nmである請求項 1 ないし 5 いずれか記載の FPD用保護膜。

【請求項 7】 基板(13)の表面にMgO膜(14a)を形成する工程と、前記MgO膜(14a)をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより前記MgO膜(14a)の表面にフッ化物層(14b)を形成する工程とを含む FPD用保護膜の製造方法。

【請求項 8】 MgO粉末をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより前記MgO粉末をフッ化物層にて被覆する工程と、前記フッ化物層により被覆されたMgO粉末とバインダと溶媒とを混合してMgOペースト又はMgO分散液を調製する工程と、前記MgOペースト又は前記MgO分散液を用いて基板の表面にMgO膜(34a)を形成する工程とを含む FPD用保護膜の製造方法。

【請求項 9】 圧力が1～760Torrのガス状フッ素化剤によりMgO膜又はMgO粉末を表面処理した請求項 7 又は 8 記載の FPDの保護膜の製造方法。

【請求項 10】 ガス状フッ素化剤がフッ素ガス、フッ化水素ガス、 BF_3 、 SbF_5 又は SF_4 のいずれかである請求項 7 ないし 9 いずれか記載の FPD用保護膜の製造方法。

【請求項 11】 請求項 2 記載の FPD 用保護膜を形成するためにフッ化物層にて被覆された MgO 粉末。

【請求項 12】 請求項 11 記載のフッ化物層にて被覆された MgO 粉末とバインダと溶媒とを混合して調製された MgO 膜形成用 MgO ペースト。

【請求項 13】 請求項 11 記載のフッ化物層にて被覆された MgO 粉末とバインダと溶媒とを混合して調製された MgO 膜形成用 MgO 分散液。

【請求項 14】 請求項 1 ないし 6 いずれか記載の保護膜を用いたことを特徴とする FPD。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、PDP (plasma display panel: プラズマディスプレイパネル)、PALC (plasma addressed liquid crystal display) 等の FPD (flat panel display) 用保護膜及びその製造方法並びにこれを用いた FPD に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、電子ビーム蒸着法やスパッタリング法などの真空プロセスを用いて FPD の保護膜を形成する方法と比較し、低コストで量産性に優れた保護膜の形成方法として、MgO 粉末、Mg(OH)₂ 粉末、MgO 粉末及び Mg(OH)₂ の混合粉末、或いは希土類酸化物粉末を含有したペースト又はコーティング液を用い、スクリーン印刷法、スピンコート法、スプレーコート法などの湿式プロセスにより形成する方法が提案されている（例えば特開平 3-67437 号、特開平 7-220640 号、特開平 7-147136 号、特開平 7-335134 号、特開平 8-111177 号、特開平 8-111178 号、特開平 8-212917 号、特開平 6-325696 号、特開平 8-167381 号、特開平 8-264125 号、特開平 9-12940 号、特開平 9-12976 号、特開平 8-96718 号など）。

【0003】

また、この種の保護膜として、背面ガラス基板上に放電維持電極対と誘電体層と保護層とが積層され、前面ガラス基板の裏面に蛍光体層が形成され、両基板間に放電により紫外線を発生する不活性ガスが封止され、更に保護層が二次電子放出材料のフッ素化MgOにより形成されたプラズマディスプレイパネル用の二次電子放出材料が開示されている（特開平7-201280号）。この二次電子放出材料では、保護層はMgOを構成する酸素の一部をフッ素で置換する、即ちMgOイオン結晶を形成する格子の酸素原子位置の一部をフッ素原子で置換することにより、 $MgO_{1-X-Y}F_Y$ （但し、 $0 < X < 1$ 、 $0 < Y < 1$ ）の一般式で表されるフッ素化MgOにて構成される。

このプラズマディスプレイパネル用の二次電子放出材料では、保護層として $MgO_{1-X-Y}F_Y$ で表されるフッ素化MgOを用いたので、原子価制御により局在準位が作られ、放電開始電圧を下げることができる。この結果、高精細のパネル形成が可能となり、経時的にも安定な保護膜が得られるようになっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記従来の各公報に記載された保護膜の形成方法では、MgO粉末、 $Mg(OH)_2$ 粉末、或いはMgO粉末及び $Mg(OH)_2$ の混合粉末を焼成して得られたMgO粉末や希土類酸化物粉末が微粒子であるため、表面積が大きく、この表面は大気中の炭酸ガスと比較的容易に反応して炭酸塩に変化するおそれがあった。このためFPDの放電中に炭酸ガスが放電空間中に放出され、放電特性が低下する問題点があった。

また、上記従来の特開平7-201280号公報に示されたプラズマディスプレイパネル用の二次電子放出材料では、保護層全体が $MgO_{1-X-Y}F_Y$ で表されるフッ素化MgOにより構成され、この保護層と基板（誘電体層）との熱膨張係数の差が比較的大きいため、保護層としてMgO膜を用いた場合より保護層と基板（誘電体層）との密着性及び整合性が低下し、かつ電気絶縁性が劣る問題点があった。

【0005】

本発明の第1の目的は、基板（誘電体層）との密着性及び整合性の低下を防止でき、かつ電気絶縁性の低下を防止できる、FPD用保護膜及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、MgO膜中のMgOが大気中のCO₂ガスと反応するのをフッ化物層が阻止することにより、MgOがFPDに有害なMgCO₃に変質するのを防止できる、即ちMgO膜の耐環境性を向上できる、FPD用保護膜及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第3の目的は、MgO膜の表面、或いはMgO膜を形成するMgO粉末の表面に、二次電子放出能の高いフッ化物層を比較的容易に形成できる、FPD用保護膜及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第4の目的は、製造工数を大幅に低減できる、保護膜を用いたFPDを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

請求項1に係る発明は、図1に示すように、基板13の表面に形成されたMgO膜14aと、MgO膜14aの表面に形成されたフッ化物層14bとを備えたFPD用保護膜である。

この請求項1に記載されたFPD用保護膜では、MgO膜14aの表面がフッ化物層14bにより被覆されるため、FPD10の製造過程において保護膜14が大気中に長時間曝されても、MgO膜14a中のMgOが大気中のCO₂ガスと殆ど反応しない。この結果、MgO膜14a中のMgOがFPD10の機能を損なうおそれのあるMgCO₃に変質することが殆どない。

また基板13には保護膜14のうち基板13と熱膨張係数が略同一のMgO膜14aが接着されるので、熱サイクルにより保護膜14が基板13から剥離せず、保護膜14の基板13に対する密着性及び整合性が極めて良好となる。

【0007】

請求項2に係る発明は、図3に示すように、基板13の表面に形成されるMgO膜34aがフッ化物層にて被覆されたMgO粉末を用いて形成されたFPD用

保護膜である。

この請求項 2 に記載された FPD 用保護膜では、MgO 粉末の表面がフッ化物層により被覆されるため、FPD 10 の製造過程において保護膜 34 が大気中に長時間曝されても、MgO 膜 34 a 中の MgO が大気中の CO₂ ガスを殆ど反応しない。この結果、MgO 膜 34 a 中の MgO が FPD 10 の機能を損なうおそれのある MgCO₃ に変質することが殆どない。また MgO 粉末の表面を被覆するフッ化物層は極めて薄いため、この MgO 粉末の機械的特性は表面にフッ化物層のない MgO 粉末と略同一であり、より好ましい。

【0008】

またフッ化物層は MgO_xF_y ($0 \leq x < 1$, $0 < y \leq 2$) であることが好ましく、フッ化物層をガス状フッ素化剤と MgO との反応によって得ることが好ましい。更にガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅ 又は SF₄ のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましく、フッ化物層の厚さを 0.1 ~ 1000 nm の範囲内に設定することが好ましい。

【0009】

請求項 11 に係る MgO 粉末は請求項 2 記載の FPD 用保護膜を形成するためにフッ化物層により被覆されて作製される。

請求項 12 に係る MgO 膜形成用 MgO ペーストは上記フッ化物層にて被覆された MgO 粉末とバインダと溶媒とを混合して調製される。

請求項 13 に係る MgO 膜形成用 MgO 分散液は上記フッ化物層にて被覆された MgO 粉末とバインダと溶媒とを混合して調製される。

上記フッ化物層にて被覆された MgO 粉末のペースト又は分散液を用いることにより、請求項 2 に記載された MgO 膜を容易に形成することができる。

【0010】

請求項 7 に係る発明は、図 1 に示すように、基板 13 の表面に MgO 膜 14 a を形成する工程と、MgO 膜 14 a をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより MgO 膜 14 a の表面にフッ化物層 14 b を形成する工程とを含む FPD の保護膜の製造方法である。

請求項 8 に係る発明は、図 3 に示すように、MgO 粉末をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより MgO 粉末をフッ化物層にて被覆する工程と、フッ化物層により被覆された MgO 粉末とバインダと溶媒とを混合して MgO ペースト又は MgO 分散液を調製する工程と、MgO ペースト又は MgO 分散液を用いて基板の表面に MgO 膜 34 a を形成する工程とを含む FPD 用保護膜の製造方法である。

【0011】

この請求項 7 又は 8 に記載された FPD 用保護膜の製造方法では、MgO 膜 14 a 又は 34 a 中の MgO が FPD 10 の機能にとって有害な $MgCO_3$ に殆ど変質しないため、後工程で上記 $MgCO_3$ を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、FPD 10 の製造コストを低減できる。

また請求項 7 又は 8 において、圧力が 1～760 Torr のガス状フッ素化剤により MgO 膜又は MgO 粉末を表面処理することが好ましく、ガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、 BF_3 、 SbF_5 又は SF_4 のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましい。

【0012】

請求項 14 に係る発明は、請求項 1 ないし 5 いずれか記載の保護膜を用いたことを特徴とする FPD である。

この請求項 14 に記載された FPD では、FPD の製造工数を大幅に低減できるので、安価に FPD を製造できる。

【0013】

【発明の実施の形態】

次に本発明の第 1 の実施の形態を図面に基づいて説明する。

本発明の FPD としては PDP、PALC 等が挙げられる。この実施の形態では PDP について説明する。

図 1 及び図 2 に示すように、AC 型の PDP 10 は背面ガラス基板 11 上に所定の間隔をあけて形成された隔壁 12 を介して前面ガラス基板 13 を被せることにより構成される。前面ガラス基板 13 の両面のうち背面ガラス基板 11 に対向する面には表示電極 16 及び透明誘電体層 17 を介して MgO 膜 14 a が形成さ

れ、このMgO膜14aの表面にはフッ化物層14bが形成される。背面ガラス基板11と前面ガラス基板13と隔壁12とにより多数の放電セル18が区画形成され、背面ガラス基板11上には放電セル18内に位置しかつ上記表示電極16に対向するようにアドレス電極19が形成される。また放電セル18内には隔壁12の側面から背面ガラス基板11の上面にかけて蛍光体層21が形成される。更に放電セル18内には放電ガス（図示せず）が注入される。

【0014】

上記フッ化物層14bは MgO_xF_y ($0 \leq x < 1$, $0 < y \leq 2$) であり、例えば MgF_2 層や $MgO_{0.5}F$ 層や $MgO_{0.25}F_{1.5}$ 層等である。またフッ化物層14bはMgO膜14aを形成するMgOとガス状フッ素化剤との反応によって得ることができ、ガス状フッ素化剤としては反応性の高さや汎用性の観点からフッ素ガス、フッ化水素ガス、 BF_3 、 SbF_5 又は SF_4 のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましい。またフッ化物層14bの厚さはMgOの CO_2 ガスとの反応阻止向上と、MgO及びガス状フッ素化剤の反応時間とのバランスにより決定され、好ましくは0.1～1000nmの範囲内、更に好ましくは0.1～100nmの範囲内に形成される。フッ化物層14bの厚さを0.1～1000nmの範囲内に限定したのは、1000nmを越えるとMgO及びガス状フッ素化剤の反応時間が長くなって作業性が悪くなるためである。

【0015】

このように構成されたPDPの保護膜の製造方法を説明する。

[1] 蒸着法によるMgO膜の形成

先ず図1に示すように、前面ガラス基板13の表面に表示電極16となるAgやAu等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した後に、上記前面ガラス基板13の表面に透明誘電体層17となる透明ガラスペーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板13の表面全体に塗布し乾燥する。上記前面ガラス基板13を大気中で100～200℃に10～60分間保持して乾燥した後に、大気中で500～600℃に10～60分間保持して焼成する。

【0016】

次に純度が99.5%以上のMgO焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法等の蒸着法により上記ガラス基板13の透明誘電体層17表面を覆うように蒸着してMgO膜14を形成する。このMgO膜14の成膜条件は、加速電圧が5～30kV、蒸着圧力が $0.1 \times 10^{-2} \sim 10 \times 10^{-2}$ Pa、蒸着距離が100～1000mmの範囲内にあることが好ましい。更にこの前面ガラス基板13をガス状フッ素化剤雰囲気中（温度10～100℃）に0.1～120分間保持してMgO膜14aの表面を改質し、MgO膜14aの表面にフッ化物層14bを形成する。上記ガス状フッ素化剤としてはフッ素ガス、フッ化水素ガス、 BF_3 、 SbF_5 又は SF_4 のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましく、このガス状フッ素化剤の圧力は好ましくは1～760Torr、更に好ましくは10～300Torrの範囲内に設定される。ガス状フッ素化剤の圧力を1～760Torrの範囲内に限定したのは反応進行度、即ちフッ化物層の厚さの制御を容易にするためである。

【0017】

〔2〕スパッタリング法によるMgO膜の形成

先ず上記〔1〕と同様に電極付ガラス基板を作製した後、純度が99.5%以上の5インチサイズのMgOターゲットを用いてスパッタリング法によりガラス基板に透明誘電体層表面を覆うようにMgO膜を形成する。このMgO膜の成膜条件は、高周波出力が1kW、スパッタ圧力が0.50～3.0Pa、アルゴンガスに対する酸素濃度が5～50%、基板温度が20～300℃の範囲内であることが好ましい。

次に上記〔1〕と同様にガス状フッ素化剤雰囲気中に保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成する。

【0018】

〔3〕スクリーン印刷法によるMgO膜の形成

予め気相法や液中合成法等により平均粒径が50～2000ÅのMgO粉末を作製しておく。先ず前面ガラス基板の表面に表示電極となるAgやAu等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した

後に、上記前面ガラス基板の表面に透明誘電体層となる透明ガラスペーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板の表面全体に塗布し乾燥する。次いでMgO膜となるMgO粉末、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合してMgOペーストを調製し、このペーストをスクリーン印刷法により上記透明誘電体層の表面全体に塗布し乾燥する。

【0019】

上記バインダとしては有機酸マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、マグネシウムアセチルアセトネート、エチルセルロース、エチルシリケート等が用いられ、溶媒としては α -テルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テレピン油等が用いられる。また上記MgO粉末、バインダ及び溶媒の混合割合は0～10重量%、10～100重量%及び0～30重量%に設定されることが好ましい。

次に上記前面ガラス基板を大気中で100～200℃に10～60分間保持して乾燥した後に、大気中で500～600℃に10～60分間保持して焼成する。更に上記〔1〕と同様に前面ガラス基板をガス状フッ素化剤雰囲気中に保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成する。

【0020】

〔4〕 スピンコート法によるMgO膜の形成

上記〔3〕と同様に、前面ガラス基板の表面に電極用ペースト及び誘電体層用ペーストを塗布し乾燥・焼成した後に、MgO膜となるMgO粉末、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合してMgO分散液を調製し、この分散液をスピンコート法により上記透明誘電体層の表面全体に成膜し乾燥する。上記バインダとしてはマグネシウムアルコキシド、有機酸マグネシウム、マグネシウムアセチルアセトネート、エチルシリケート等が用いられ、溶媒としてはアルコール、セロソルブ等が用いられる。また上記MgO粉末、バインダ及び溶媒の混合割合は0～40重量%、0.1～10重量%及び55～99.9重量%に設定されることが好ましい。この前面ガラス基板を大気中で40～100℃に5～60分間保持して乾燥した後に、大気中で500～600℃に10～60分間保持して焼成し、更に上記〔1〕と同様にガス状フッ素化剤雰囲気中に保持してMgO膜の表面を改

質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成する。

【0021】

このように製造されたPDPの保護膜では、MgO膜14aの表面がフッ化物層14bにより被覆されるため、PDP10の製造過程において保護膜14が大気中に長時間曝されても、MgO膜14a中のMgOが大気中のCO₂ガスと殆ど反応しない。この結果、MgO膜14a中のMgOがPDP10の機能を損なうおそれのあるMgCO₃に変質することは殆どないので、MgO膜14aの耐環境性を向上できる。

また、MgO膜14a中のMgOがMgCO₃に殆ど変質しないため、後工程で上記MgCO₃を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、PDP10の製造コストを低減できる。

更に透明誘電体層17には保護膜14のうち誘電体層17と熱膨張係数が略同一のMgO膜14aが接着されるので、熱サイクルにより保護膜14が透明誘電体層17から剥離せず、保護膜14の誘電体層17に対する密着性及び整合性が極めて良好となる。

【0022】

図3及び図4は本発明の第2の実施の形態を示す。図3及び図4において図1及び図2と同一符号は同一部品を示す。

この実施の形態では、前面ガラス基板13の表面に表示電極16及び透明誘電体層17を介して保護膜34であるMgO膜34aが形成され、このMgO膜34aがフッ化物層にて被覆されたMgO粉末を用いて形成される。上記フッ化物層は第1の実施の形態のフッ化物層と同様に、MgO_xF_y ($0 \leq x < 1$, $0 < y \leq 2$) であり、例えばMgF₂層、MgO_{0.5}F層、MgO_{0.25}F_{1.50}層等である。またフッ化物層はMgOとガス状フッ素化剤との反応によって得ることができ、ガス状フッ素化剤としては反応性の高さや汎用性の観点からフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₄のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましい。またフッ化物層の厚さはMgOのCO₂ガスとの反応阻止向上と、MgO及びガス状フッ素化剤の反応時間とのバランスにより決定され、好ましくは0.1～1000nmの範囲内、更に好ましくは0.1

～100nmの範囲内に形成される。フッ化物層の厚さを0.1～1000nmの範囲内に限定したのは、1000nmを越えるとMgO及びガス状フッ素化剤の反応時間が長くなって作業性が悪くなるためである。上記以外は第1の実施の形態と同一に構成される。

【0023】

このように構成されたPDPの保護膜の製造方法を説明する。

〔1〕スクリーン印刷法によるMgO膜の形成

先ず気相法や液中合成法等により平均粒径が50～2000ÅのMgO粉末を作製する。次いでこのMgO粉末をガス状フッ素化剤雰囲気中（温度10～100℃）に0.1～120分間保持してMgO粉末の表面を改質し、MgO粉末の表面にフッ化物層を形成する。上記ガス状フッ素化剤としてはフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₄のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましく、このガス状フッ素化剤の圧力は好ましくは1～760Torr、更に好ましくは10～300Torrの範囲内に設定される。ガス状フッ素化剤の圧力を1～760Torrの範囲内に限定したのは反応進行度、即ちフッ化物層の厚さの制御を容易にするためである。

【0024】

次に図3に示すように、前面ガラス基板13の表面に表示電極16となるAgやAu等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した後に、上記前面ガラス基板13の表面に透明誘電体層17となる透明ガラスペーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板13の表面全体に塗布し乾燥する。またMgO膜34aとなるMgO粉末（上記表面がフッ化物層により被覆されたMgO粉末）、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合してMgOペーストを調製し、このペーストをスクリーン印刷法により上記透明誘電体層17の表面全体に塗布し乾燥する。上記バインダとしては有機酸マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、マグネシウムアセチルアセトネート、エチルセルロース、エチルシリケート等が用いられ、溶媒としてはα-テルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テレピン油等が用いられる。また上記MgO粉末、バインダ及び溶媒の混合割合は0.1～10重量%、10

～99.9重量%及び0～30重量%に設定されることが好ましい。更に上記前面ガラス基板13を大気中で100～200℃に10～60分間保持して乾燥した後に、大気中で500～600℃に10～60分間保持して焼成する。

【0025】

[2] スピンコート法によるMgO膜の形成

先ず上記[1]と同様にしてMgO粉末の表面をフッ化物層により被覆する。次に前面ガラス基板の表面に電極用ペースト及び誘電体層用ペーストを塗布し乾燥・焼成した後に、MgO膜となるMgO粉末（上記表面がフッ化物層により被覆されたMgO粉末）、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合してMgO分散液を調製し、この分散液をスピンコート法により上記透明誘電体層の表面全体に成膜し乾燥する。上記バインダとしてはマグネシウムアルコキシド、有機酸マグネシウム、マグネシウムアセチルアセトネート、トリフルオロ酢酸マグネシウム、マグネシウムトリフルオロアセチルアセトネート、マグネシウムヘキサフルオロアセチルアセトネート、エチルシリケート等が用いられ、溶媒としてはアルコール、セロソルブ等が用いられる。また上記MgO粉末、バインダ及び溶媒の混合割合は1～40重量%、0.1～10重量%及び55～98.9重量%に設定されることが好ましい。更に上記前面ガラス基板を大気中で40～100℃に5～60分間保持して乾燥した後に、大気中で500～600℃に10～60分間保持して焼成する。

【0026】

このように製造されたPDP用保護膜では、MgO膜34aとなるMgO粉末の表面がフッ化物層により被覆されるため、PDP10の製造過程においてMgO膜34aが大気中に長時間曝されても、MgO膜34a中のMgO粉末が大気中のCO₂ガスを殆ど反応しない。この結果、MgO膜34a中のMgO粉末がPDP10の機能を損なうおそれのあるMgCO₃に変質することは殆どないので、MgO膜34aの耐環境性を向上できる。

またMgO膜34a中のMgO粉末がPDP10の機能を損なうおそれのあるMgCO₃に殆ど変質しないため、後工程で上記MgCO₃を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、PDP10の製造コスト

を低減できる。

更に上記MgO粉末の表面を被覆するフッ化物層は極めて薄いため、このMgO粉末の機械的特性は表面にフッ化物層のないMgO粉末と略同一である。

なお、上記第1及び第2の実施の形態では、FPDとしてPDPを挙げたが、前面ガラス基板の表面に保護膜としてMgO膜を形成するものであればPALC等でもよい。

【0027】

【実施例】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

<実施例1>

先ず図1に示すように、厚さ3mmの前面ガラス基板13の表面にAgの表示電極16（膜厚 $5\mu\text{m}$ ）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層17（膜厚 $20\mu\text{m}$ ）をスクリーン印刷法により形成した。次いでこのガラス基板13を大気中で 150°C に30分間保持して乾燥した後に、大気中で 550°C に30分間保持して焼成した。

次に純度が99.8%のMgO焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法により上記ガラス基板13の透明誘電体層17表面を覆うように蒸着してMgO膜14aを形成した。このMgO膜14の成膜条件は、加速電圧が15kV、蒸着圧力が $1\times 10^{-2}\text{Pa}$ 、蒸着距離が600mmであった。更にこのガラス基板13を圧力が152Torrの F_2 ガス雰囲気中（温度 25°C ）に10分間保持してMgO膜14aの表面を改質し、MgO膜14aの表面にフッ化物層14bを形成した。このガラス基板13を実施例1とした。

【0028】

<実施例2>

実施例1と同様にガラス基板の表面にMgO膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が72Torrの F_2 ガス雰囲気中（温度 25°C ）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例2とした。

<実施例3>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 3.8 Torr の F_2 ガス雰囲気中（温度 25℃）に 1 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 3 とした。

【0029】

<実施例 4>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 3.8 Torr の F_2 ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 とした。

<実施例 5>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 3.8 Torr の F_2 ガス雰囲気中（温度 25℃）に 60 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 5 とした。

【0030】

<実施例 6>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7.6 Torr の F_2 ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 6 とした。

<実施例 7>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を分圧が 7.6 Torr の F_2 ガスと分圧が 75.2 Torr の N_2 ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 7 とした。

【0031】

<実施例 8>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7.6 Torr の F_2 ガス雰囲気中（温度 100℃）に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 8 とした。

<実施例 9>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 3.8 Torr の HF ガス雰囲気中（温度 25℃）に 1 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 9 とした。

<実施例 10>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を分圧が 7.6 Torr の HF ガスと分圧が 7.52 Torr の N_2 ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 10 とした。

【0032】

<実施例 11>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7.6 Torr の BF_3 ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 11 とした。

<実施例 12>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7.6 Torr の SbF_5 ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 12 とした。

<実施例 13>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を分圧が 7.6 Torr の SF_4 ガス雰囲気中（温度 25

℃) に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 13 とした。

【0033】

<実施例 14>

先ず実施例 1 と同様に電極付ガラス基板を作製した後、純度が 99.99% (4N) の 5 インチサイズの MgO ターゲットを用いてスパッタリング法によりガラス基板に透明誘電体層表面を覆うように MgO 膜を形成する。この MgO 膜の成膜条件は、高周波出力が 1 kW、スパッタ圧力が 1.33 Pa、アルゴンガスに対する酸素濃度が 10%、基板温度が 150℃ の範囲内であることが好ましい。

次に上記実施例 1 と同様にガラス基板を F₂ ガス雰囲気中保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 14 とした。

【0034】

<実施例 15>

実施例 14 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 72 Torr の F₂ ガス雰囲気中 (温度 25℃) に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 15 とした。

<実施例 16>

実施例 14 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の F₂ ガス雰囲気中 (温度 25℃) に 1 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 16 とした。

【0035】

<実施例 17>

実施例 14 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の F₂ ガス雰囲気中 (温度 25℃) に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を

形成した。このガラス基板を実施例 17 とした。

<実施例 18>

実施例 14 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 3.8 Torr の F_2 ガス雰囲気中（温度 25℃）に 60 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 18 とした。

【0036】

<実施例 19>

実施例 14 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7.6 Torr の F_2 ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 19 とした。

<実施例 20>

実施例 14 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を分圧が 7.6 Torr の F_2 ガスと分圧が 75.2 Torr の N_2 ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 20 とした。

【0037】

<実施例 21>

実施例 14 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7.6 Torr の F_2 ガス雰囲気中（温度 100℃）に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 21 とした。

<実施例 22>

実施例 14 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 3.8 Torr の HF ガス雰囲気中（温度 25℃）に 1 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 22 とした。

＜実施例 23＞

実施例 14 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を分圧が 7.6 Torr の HF ガスと分圧が 75.2 Torr の N₂ ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 23 とした。

【0038】

＜実施例 24＞

先ず厚さ 3 mm の前面ガラス基板 13 の表面に Ag の表示電極 16（膜厚 5 μm）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層（膜厚 20 μm）をスクリーン印刷法により形成した。次いで MgO 成分を含むバインダとして有機酸マグネシウム（日化産製、ナフテックスマグネシウム）を 79 重量%と、MgO 成分を含まないバインダとしてエチルセルロースを 2 重量%と、溶媒として α-テルピネオールを 19 重量%を混合して MgO ペーストを調製し、この MgO ペーストを上記ガラス基板上にスクリーン印刷法により塗布して MgO 膜を形成した。

次に上記ガラス基板を大気中で 150℃ に 30 分間保持して乾燥した後に、大気中で 550℃ に 30 分間保持して焼成した。更にこのガラス基板を圧力が 15.2 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 24 とした。

【0039】

＜実施例 25＞

実施例 24 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 7.2 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 25 とした。

＜実施例 26＞

実施例 24 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスクリーン印刷法により形

成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が3.8 Torrの F_2 ガス雰囲気中（温度25℃）に1分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例26とした。

【0040】

<実施例27>

実施例24と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が3.8 Torrの F_2 ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例27とした。

<実施例28>

実施例24と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が3.8 Torrの F_2 ガス雰囲気中（温度25℃）に60分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例28とした。

【0041】

<実施例29>

実施例24と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が7.6 Torrの F_2 ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例29とした。

<実施例30>

実施例24と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を分圧が7.6 Torrの F_2 ガスと分圧が752 Torrの N_2 ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例30とした。

【0042】

<実施例31>

実施例24と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスクリーン印刷法により形

成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が7.6 Torrの F_2 ガス雰囲気中（温度100℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例31とした。

<実施例32>

実施例24と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が3.8 TorrのHFガス雰囲気中（温度25℃）に1分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例32とした。

【0043】

<実施例33>

実施例24と同様にガラス基板の表面にMgO膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を分圧が7.6 TorrのHFガスと分圧が75.2 Torrの N_2 ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例33とした。

<実施例34>

気相法により作製した平均粒径が100 ÅのMgO粉末（宇部マテリアルズ製）を5重量%と、MgO成分のバインダとして有機酸マグネシウム（日化産製、ナフテックスマグネシウム）を75重量%及びエチルセルロースを2重量%と、溶媒として α -テルピネオールを18重量%を混合して粉末含有MgOペーストを調製した。この粉末含有MgOペーストを用いて実施例24と同様にガラス基板の表面にMgO膜を形成し、更にMgO膜の表面を改質してMgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例34とした。

【0044】

<実施例35>

先ず厚さ3 mmのガラス基板の表面にAgの表示電極16（膜厚5 μ m）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層（膜厚20 μ m）をスクリーン印刷法により形成した。次いでMgO成分を含むバインダとしてマグネシウムジエトキシドを1.25重量%と、溶媒としてメチルセロソルブ

を 98.75 重量%とを混合して均一な MgO コーティング液を調製し、このコーティング液を上記ガラス基板上にスピコート法により塗布して MgO 膜を成膜した。

次に上記ガラス基板を大気中で 60℃ に 30 分間保持して乾燥した後に、大気中で 580℃ に 10 分間保持して焼成した。更にこのガラス基板を圧力が 152 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 35 とした。

【0045】

<実施例 36>

実施例 35 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスピコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 72 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 36 とした。

<実施例 37>

実施例 35 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスピコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 25℃）に 1 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 37 とした。

【0046】

<実施例 38>

実施例 35 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスピコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 38 とした。

<実施例 39>

実施例 35 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスピコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の F₂ ガス雰囲気中（温度 25℃）に 60 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフ

ッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 39 とした。

【0047】

<実施例 40>

実施例 35 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスピンコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 7.6 Torr の F_2 ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 40 とした。

<実施例 41>

実施例 35 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスピンコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を分圧が 7.6 Torr の F_2 ガスと分圧が 752 Torr の N_2 ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 41 とした。

【0048】

<実施例 42>

実施例 35 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスピンコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 7.6 Torr の F_2 ガス雰囲気中（温度 100℃）に 10 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 42 とした。

<実施例 43>

実施例 35 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスピンコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 3.8 Torr の HF ガス雰囲気中（温度 25℃）に 1 分間保持して MgO 膜の表面を改質し、MgO 膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 43 とした。

【0049】

<実施例 44>

実施例 35 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスピンコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を分圧が 7.6 Torr の HF ガスと分圧が 752 Torr の N_2 ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して

MgO膜の表面を改質し、MgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例43とした。

<実施例45>

気相法により作製した平均粒径が100ÅのMgO粉末（宇部マテリアルズ製）を5重量%と、MgO成分のバインダとしてマグネシウムジエトキシドを1.25重量%と、溶媒としてメチルセロソルブを93.75重量%を混合して均一な粉末含有MgOコーティング液を調製した。このコーティング液を用いて実施例35と同様にガラス基板の表面にMgO膜を形成し、更にMgO膜の表面を改質してMgO膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例45とした。

【0050】

<実施例46>

気相法により作製した平均粒径が100ÅのMgO粉末（宇部マテリアルズ製）5gを、圧力が152TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO粉末の表面を改質した、即ちMgO粉末の表面をフッ化物層により被覆した。このMgO粉末を実施例46のMgO粉末とした。

一方、図3に示すように、厚さ3mmの前面ガラス基板13の表面にAgの表示電極16（膜厚5μm）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層17（膜厚20μm）をスクリーン印刷法により形成した。次に上記表面がフッ化物層により被覆されたMgO粉末を5重量%と、バインダとして有機酸マグネシウム（日化産製、ナフテックスマグネシウム）を75重量%及びエチルセルロースを2重量%と、溶媒としてα-テルピネオールを18重量%を混合してMgOペーストを調製し、このMgOペーストを上記ガラス基板13上にスクリーン印刷法により塗布してMgO膜34aを形成した。更に上記ガラス基板13を大気中で150℃に30分間保持して乾燥した後に、大気中で580℃に10分間保持して焼成した。このガラス基板13を実施例46とした。

【0051】

<実施例47>

実施例46と同一のMgO粉末を、圧力が72TorrのF₂ガス雰囲気中（温度

25℃)に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例46と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例47とした。

<実施例48>

実施例46と同一のMgO粉末を、圧力が3.8TorrのF₂ガス雰囲気中(温度25℃)に1分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例46と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例48とした。

【0052】

<実施例49>

実施例46と同一のMgO粉末を、圧力が3.8TorrのF₂ガス雰囲気中(温度25℃)に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例46と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例49とした。

<実施例50>

実施例46と同一のMgO粉末を、圧力が3.8TorrのF₂ガス雰囲気中(温度25℃)に60分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例46と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例50とした。

【0053】

<実施例51>

実施例46と同一のMgO粉末を、圧力が7.6TorrのF₂ガス雰囲気中(温度25℃)に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例46と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例51と

した。

<実施例 5 2>

実施例 4 6 と同一の MgO 粉末を、分圧が 7.6 Torr の F_2 ガスと分圧が 7.52 Torr の N_2 ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に MgO 膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 5 2 とした。

【0054】

<実施例 5 3>

実施例 4 6 と同一の MgO 粉末を、圧力が 7.6 Torr の F_2 ガス雰囲気中（温度 100℃）に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に MgO 膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 5 3 とした。

<実施例 5 4>

実施例 4 6 と同一の MgO 粉末を、圧力が 3.8 Torr の HF ガス雰囲気中（温度 25℃）に 1 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に MgO 膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 5 4 とした。

<実施例 5 5>

実施例 4 6 と同一の MgO 粉末を、分圧が 7.6 Torr の HF ガスと分圧が 7.52 Torr の N_2 ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に MgO 膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 5 5 とした。

【0055】

<実施例 5 6>

実施例 4 6 と同一の MgO 粉末を、圧力が 7.6 Torr の BF_3 ガス雰囲気中（

温度 25℃) に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 46 と同様に MgO 膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 56 とした。

<実施例 57>

実施例 46 と同一の MgO 粉末を、圧力が 7.6 Torr の SbF₅ ガス雰囲気中 (温度 25℃) に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 46 と同様に MgO 膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 57 とした。

<実施例 58>

実施例 46 と同一の MgO 粉末を、分圧が 7.6 Torr の SF₄ ガス雰囲気中 (温度 25℃) に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 46 と同様に MgO 膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 58 とした。

【0056】

<実施例 59>

実施例 46 と同一の条件で MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成した。この MgO 粉末を実施例 59 の MgO 粉末とした。

一方、実施例 46 と同様にして前面ガラス基板の表面に表示電極及び透明誘電体層を形成した。次に上記表面がフッ化物層により被覆された MgO 粉末を 5 重量%と、バインダとしてマグネシウムジエトキシドを 1.25 重量%と、溶媒としてエチルセロソルブを 93.75 重量%を混合して MgO 分散液を調製し、この MgO 分散液を上記ガラス基板 13 上にスピンコート法により塗布して MgO 膜を成膜した。更に上記ガラス基板を大気中で 60℃ に 30 分間保持して乾燥した後に、大気中で 580℃ に 10 分間保持して焼成した。このガラス基板を実施例 59 のガラス基板とした。

【0057】

<実施例60>

実施例59と同一のMgO粉末を、圧力が7.2 TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例59と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例60とした。

<実施例61>

実施例59と同一のMgO粉末を、圧力が3.8 TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に1分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例59と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例61とした。

【0058】

<実施例62>

実施例59と同一のMgO粉末を、圧力が3.8 TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例59と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例62とした。

<実施例63>

実施例59と同一のMgO粉末を、圧力が3.8 TorrのF₂ガス雰囲気中（温度25℃）に60分間保持してMgO粉末の表面にフッ化物層を形成し、このMgO粉末を用いて、ガラス基板上に実施例59と同様にMgO膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成されたMgO粉末及び上記ガラス基板を実施例63とした。

【0059】

<実施例64>

実施例59と同一のMgO粉末を、圧力が7.6 TorrのF₂ガス雰囲気中（温

度 25℃) に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 59 と同様に MgO 膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 64 とした。

<実施例 65>

実施例 59 と同一の MgO 粉末を、分圧が 7.6 Torr の F_2 ガスと分圧が 752 Torr の N_2 ガスとの混合ガス雰囲気中 (温度 25℃) に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 59 と同様に MgO 膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 65 とした。

【0060】

<実施例 66>

実施例 59 と同一の MgO 粉末を、圧力が 7.6 Torr の F_2 ガス雰囲気中 (温度 100℃) に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 59 と同様に MgO 膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 66 とした。

<実施例 67>

実施例 59 と同一の MgO 粉末を、圧力が 38 Torr の HF ガス雰囲気中 (温度 25℃) に 1 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 59 と同様に MgO 膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 67 とした。

【0061】

<実施例 68>

実施例 59 と同一の MgO 粉末を、分圧が 7.6 Torr の HF ガスと分圧が 752 Torr の N_2 ガスとの混合ガス雰囲気中 (温度 25℃) に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 59 と同様に MgO 膜を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された M

g O 粉末及び上記ガラス基板を実施例 68 とした。

<実施例 69>

バインダとしてトリフルオロ酢酸マグネシウムを用い、焼成温度を 500℃ としたことを除いて、実施例 59 と同様にしてガラス基板上に Mg O 膜を形成した。この表面にフッ化物層が形成された Mg O 粉末及び上記ガラス基板を実施例 69 とした。

【0062】

<実施例 70>

バインダとしてマグネシウムトリフルオロアセチルアセトネートを用いたことを除いて、実施例 69 と同様にしてガラス基板上に Mg O 膜を形成した。この表面にフッ化物層が形成された Mg O 粉末及び上記ガラス基板を実施例 70 とした。

<実施例 71>

バインダとしてマグネシウムヘキサフルオロアセチルアセトネートを用いたことを除いて、実施例 69 と同様にしてガラス基板上に Mg O 膜を形成した。この表面にフッ化物層が形成された Mg O 粉末及び上記ガラス基板を実施例 71 とした。

【0063】

<比較例 1>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に Mg O 膜を電子ビーム蒸着法により形成したが、この Mg O 膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 1 とした。

<比較例 2>

実施例 14 と同様にガラス基板の表面に Mg O 膜をスパッタリング法により形成したが、この Mg O 膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 2 とした。

<比較例 3>

実施例 24 と同様にガラス基板の表面に Mg O 膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成したが、この Mg O 膜の表面は改質しなかった。このガラス基板

を比較例 3 とした。

【0064】

<比較例 4>

実施例 34 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成したが、この MgO 膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 4 とした。

<比較例 5>

実施例 35 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスピコート法により形成し乾燥・焼成したが、この MgO 膜の表面を改質しなかった。このガラス基板を比較例 5 とした。

<比較例 6>

実施例 45 と同様にガラス基板の表面に MgO 膜をスピコート法により形成し乾燥・焼成したが、この MgO 膜の表面を改質しなかった。このガラス基板を比較例 6 とした。

【0065】

<比較例 7>

表面を改質していない MgO 粉末を用いて、ガラス基板の表面に実施例 46 と同様にスクリーン印刷法により MgO 膜を形成した。上記 MgO 粉末及び上記ガラス基板を比較例 7 とした。

<比較例 8>

表面を改質していない MgO 粉末を用いて、ガラス基板の表面に実施例 59 と同様にスピコート法により MgO 膜を形成した。上記 MgO 粉末及び上記ガラス基板を比較例 8 とした。

【0066】

<比較試験 1 及び評価>

実施例 1～45 及び比較例 1～6 のガラス基板上の MgO 膜表面に形成されたフッ化物層の厚さを X 線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行って測定した。

また MgO 膜の耐環境性は MgO が炭酸塩 (MgCO_3) に変化する困難性で

評価した。具体的には、炭酸塩層は温度が40℃で湿度が90%の大気中に2週間放置した後に、X線光電子分光法によりMgO膜の深さ方向の元素分析を行い、炭酸マグネシウム(MgCO₃)に由来するカーボンの確認される深さで評価した。この深さが浅い、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、保護膜が耐環境性に優れていることになる。

更にMgO膜の放電開始電圧(V_f)は実施例1～45及び比較例1～6のガラス基板をチャンバ内に設置し、このチャンバ内を排気後、400TorrのHe-2%Xe混合ガスで満たし、10kHzの電圧を印加して測定した。

これらの測定結果を表1～表4に示した。

【0067】

【表 1】

	M g O膜表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 Vf (V)
	温度 (℃)	時間 (分)	カ ⁺ スの種類及び分圧(Torr)						
			カ ⁺ ス	分圧	カ ⁺ ス	分圧			
実施例 1	25	10	F ₂	152	—	—	24	1	160
実施例 2	25	10	F ₂	72	—	—	16	1	163
実施例 3	25	1	F ₂	38	—	—	10	3	166
実施例 4	25	10	F ₂	38	—	—	15	1	160
実施例 5	25	60	F ₂	38	—	—	30	1	156
実施例 6	25	10	F ₂	7.6	—	—	5	7	167
実施例 7	25	10	F ₂	7.6	N ₂	752	6	10	163
実施例 8	100	10	F ₂	7.6	—	—	22	1	157
実施例 9	25	1	HF	38	—	—	5	12	169
実施例10	25	10	HF	7.6	N ₂	752	2	15	166
実施例11	25	10	BF ₃	7.6	—	—	4	10	165
実施例12	25	10	SbF ₅	7.6	—	—	5	7	165
実施例13	25	10	SF ₄	7.6	—	—	2	11	168
比較例 1	—	—	—	—	—	—	未処理	17	172

【0068】

【表2】

	MgO膜表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性	放電開始 電圧 Vf (V)
	温度 (℃)	時間 (分)	ガスの種類及び分圧(Torr)					炭酸塩の 厚さ (nm)	
			ガス	分圧	ガス	分圧			
実施例14	25	10	F ₂	152	—	—	10	1	155
実施例15	25	10	F ₂	72	—	—	9	1	158
実施例16	25	1	F ₂	38	—	—	5	1	162
実施例17	25	10	F ₂	38	—	—	9	1	158
実施例18	25	60	F ₂	38	—	—	17	1	157
実施例19	25	10	F ₂	7.6	—	—	4	3	162
実施例20	25	10	F ₂	7.6	N ₂	752	4	6	163
実施例21	100	10	F ₂	7.6	—	—	10	1	156
実施例22	25	1	HF	38	—	—	2	7	160
実施例23	25	10	HF	7.6	N ₂	752	1	7	160
比較例 2	—	—	—	—	—	—	未処理	10	165

【0069】

【表 3】

	M g O 膜表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 Vf (V)
	温度 (℃)	時間 (分)	カ ー ス の種類及び分圧(Torr)						
			カ ー ス	分圧	カ ー ス	分圧			
実施例24	25	10	F ₂	152	—	—	36	2	182
実施例25	25	10	F ₂	72	—	—	24	2	184
実施例26	25	1	F ₂	38	—	—	12	5	189
実施例27	25	10	F ₂	38	—	—	20	3	185
実施例28	25	60	F ₂	38	—	—	44	1	179
実施例29	25	10	F ₂	7.6	—	—	8	10	190
実施例30	25	10	F ₂	7.6	N ₂	752	8	12	184
実施例31	100	10	F ₂	7.6	—	—	30	1	180
実施例32	25	1	HF	38	—	—	6	15	190
実施例33	25	10	HF	7.6	N ₂	752	4	20	189
実施例34	25	10	F ₂	152	—	—	420	5	188
比較例 3	—	—	—	—	—	—	未処理	22	196
比較例 4	—	—	—	—	—	—	未処理	510	201

【0070】

【表4】

	M g O 膜表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性	放電開始 電圧 Vf (V)
	温度 (℃)	時間 (分)	カ ー ス の種類及び分圧(Torr)					炭酸塩の 厚さ (nm)	
			カ ー ス	分圧	カ ー ス	分圧			
実施例35	25	10	F ₂	152	—	—	42	2	180
実施例36	25	10	F ₂	72	—	—	20	4	185
実施例37	25	1	F ₂	38	—	—	8	7	190
実施例38	25	10	F ₂	38	—	—	26	4	185
実施例39	25	60	F ₂	38	—	—	35	2	183
実施例40	25	10	F ₂	7.6	—	—	12	8	190
実施例41	25	10	F ₂	7.6	N ₂	752	14	10	184
実施例42	100	10	F ₂	7.6	—	—	30	3	183
実施例43	25	1	HF	38	—	—	6	18	190
実施例44	25	10	HF	7.6	N ₂	752	6	18	191
実施例45	25	10	F ₂	152	—	—	510	7	189
比較例 5	—	—	—	—	—	—	未処理	30	195
比較例 6	—	—	—	—	—	—	未処理	560	200

【0071】

表1～表4から明らかなように、比較例3及び5では炭酸塩(MgCO₃)が22nm及び30nmとかなり厚くMgO膜表面に形成され、MgO粉末を含んだ比較例4及び6では炭酸塩(MgCO₃)がほぼMgO膜全体に形成されたのに対し、実施例1～45では、1～20nmと薄くなった。またMgO膜の表面に形成されたフッ化物層の厚さが厚いほど炭酸塩の厚さが薄くなり、ガス状フッ

素化剤として F_2 ガスを用いた方が HF ガスを用いた場合より炭酸塩の厚さが薄くなることが判った。

また放電開始電圧は比較例 1 及び 2 では 172 及び 165 V であったのに対し、比較例 1 及び 2 に対応する実施例 1～23 では 155～169 V と若干低くなり、比較例 3～6 では 195～201 V であったのに対し、比較例 3～6 に対応する実施例 24～45 では 179～191 V と低くなった。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDP の性能が向上したことが判った。

【0072】

<比較試験 2 及び評価>

実施例 46～71、比較例 7 及び比較例 8 の MgO 粉末の表面に形成されたフッ化物層の厚さを測定することは、 MgO 粉末が微細であるため困難であった。そこで参考として同様の条件で処理した MgO スパッタ膜表面のフッ化物層の厚さを、X線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行って測定した。

また MgO 粉末の耐環境性は上記比較試験 1 と同様に MgO の炭酸塩 ($MgCO_3$) に変化する困難性で評価した。具体的には、 MgO 粉末表面の炭酸塩層は、温度が 40℃ で湿度が 90% の大気中に 2 週間放置した後、赤外分光法 (FT-IR) の拡散反射法により炭酸塩に由来する 1450 cm^{-1} 付近のピークの吸光度を相対値 (a.u.: arbitrary unit) で表して評価した。上記吸光度の相対値が小さい、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、 MgO 粉末が耐環境性に優れていることになる。更に MgO 膜の放電開始電圧 (V_f) は上記比較試験 1 と同様に測定した。これらの測定結果を表 5 及び表 6 に示した。

【0073】

【表5】

	MgO膜表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性	放電開始 電圧 Vf (V)
	温度 (℃)	時間 (分)	カ*スの種類及び分圧(Torr)					炭酸塩 (a. u.)	
			カ*ス	分圧	カ*ス	分圧			
実施例46	25	10	F ₂	152	—	—	10	10	179
実施例47	25	10	F ₂	72	—	—	9	9	180
実施例48	25	1	F ₂	38	—	—	5	25	187
実施例49	25	10	F ₂	38	—	—	9	10	185
実施例50	25	60	F ₂	38	—	—	17	7	180
実施例51	25	10	F ₂	7.6	—	—	4	48	186
実施例52	25	10	F ₂	7.6	N ₂	752	4	48	181
実施例53	100	10	F ₂	7.6	—	—	10	3	181
実施例54	25	1	HF	38	—	—	2	65	187
実施例55	25	10	HF	7.6	N ₂	752	1	58	186
実施例56	25	10	BF ₃	7.6	—	—	3	49	186
実施例57	25	10	SbF ₅	7.6	—	—	3	47	185
実施例58	25	10	SF ₄	7.6	—	—	1	53	187
比較例 7	—	—	—	—	—	—	未処理	78	195

【0074】

【表6】

	MgO膜表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩 (a. u.)	放電開始 電圧 Vf (V)
	温度 (℃)	時間 (分)	ガスの種類及び分圧(Torr)						
			ガス	分圧	ガス	分圧			
実施例59	25	10	F ₂	152	—	—	10	10	177
実施例60	25	10	F ₂	72	—	—	9	9	179
実施例61	25	1	F ₂	38	—	—	5	25	185
実施例62	25	10	F ₂	38	—	—	9	10	180
実施例63	25	60	F ₂	38	—	—	17	7	177
実施例64	25	10	F ₂	7.6	—	—	4	48	188
実施例65	25	10	F ₂	7.6	N ₂	752	4	48	180
実施例66	100	10	F ₂	7.6	—	—	10	3	179
実施例67	25	1	HF	38	—	—	2	65	185
実施例68	25	10	HF	7.6	N ₂	752	1	58	183
実施例69	25	10	F ₂	152	—	—	10	10	170
実施例70	25	10	F ₂	152	—	—	10	10	172
実施例71	25	10	F ₂	152	—	—	10	10	171
比較例 8	—	—	—	—	—	—	未処理	78	196

【0075】

表5及び表6から明らかなように、炭酸塩(MgCO₃)が比較例7及び8では78とかなり多くMgO粉末表面に形成されたのに対し、実施例46～71では、1～65とかなり少なくなった。またMgO粉末(MgOスパッタ膜)の表面に形成されたフッ化物層の厚さが厚いほど炭酸塩が少なくなり、ガス状フッ素

化剤として F_2 ガスを用いた方が HF ガスを用いた場合より炭酸塩の厚さが薄くなることが判った。

また放電開始電圧は比較例 7 及び 8 では 195 V 及び 196 V であったのに対し、実施例 46～71 では 170～188 V と低くなった。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDP の性能が向上したことが判った。

【0076】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、基板の表面に MgO 膜を形成し、この MgO 膜の表面にフッ化物層を形成したので、FPD の製造過程において保護膜が大気中に長時間曝されても、 MgO 膜中の MgO が大気中の CO_2 ガスと殆ど反応しない。この結果、 MgO 膜中の MgO がFPD の機能を損なうおそれのある $MgCO_3$ に変質することが殆どないので、 MgO 膜の耐環境性を向上できる。

また保護膜のうち基板と熱膨張係数が略同一の MgO 膜が接着されるので、熱サイクルにより保護膜が基板から剥離せず、保護膜の基板に対する密着性及び整合性が極めて良好となる。

【0077】

また基板の表面に形成される MgO 膜を、フッ化物層にて被覆された MgO 粉末を用いて形成すれば、上記と同様にFPD の製造過程において保護膜が大気中に長時間曝されても、 MgO 膜中の MgO が大気中の CO_2 ガスと殆ど反応しない。この結果、 MgO 膜中の MgO がFPD の機能を損なうおそれのある $MgCO_3$ に変質することが殆どなく、 MgO 膜の耐環境性を向上できる。また MgO 粉末の表面を被覆するフッ化物層は極めて薄いため、この MgO 粉末の機械的特性は表面にフッ化物層のない MgO 粉末と略同一である。

またフッ化物層が MgO_xF_y ($0 \leq x < 1$, $0 < y \leq 2$) であったり、フッ化物層をガス状フッ素化剤と MgO との反応にて得たり、ガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、 BF_3 、 SbF_5 又は SF_4 等を用いたり、或いはフッ化物層の厚さを0.1～1000 nm の範囲内に形成したりすれば、上記効果を更に顕著に奏することができる。

【0078】

また基板の表面にMgO膜を形成し、このMgO膜をガス状フッ素化剤にて表面処理することによりMgO膜の表面にフッ化物層を形成すれば、MgO膜中のMgOがFPDの機能にとって有害なMgCO₃に殆ど変質しないため、後工程で上記MgCO₃を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、FPDの製造コストを低減できる。

またMgO粉末をガス状フッ素化剤にて表面処理することによりMgO粉末をフッ化物層にて被覆し、このフッ化物層により被覆されたMgO粉末とバインダと溶媒とを混合して調製されたMgOペースト又はMgO分散液を用いて基板の表面にMgO膜を形成すれば、上記と同様にMgO膜中のMgO粉末がFPDの機能にとって有害なMgCO₃に殆ど変質しないため、後工程で上記MgCO₃を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、FPDの製造コストを低減できる。

【0079】

また圧力が1～760Torrのガス状フッ素化剤によりMgO膜又はMgO粉末を表面処理したり、ガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₄を用いたりすれば、MgO膜又はMgO粉末の表面に二次電子放出能の高いフッ化物層を比較的容易に形成することができる。

更に上記保護膜を用いてFPDを製造すれば、FPDの製造工数を大幅に低減できるので、安価にFPDを製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明第1実施形態の保護膜が形成された前面基板の断面図。

【図2】

その前面基板が組込まれたPDPの要部断面図。

【図3】

本発明第2実施形態の保護膜が形成された前面基板の断面図。

【図4】

その前面基板が組込まれたPDPの要部断面図。

【符号の説明】

10 PDP (FPD)

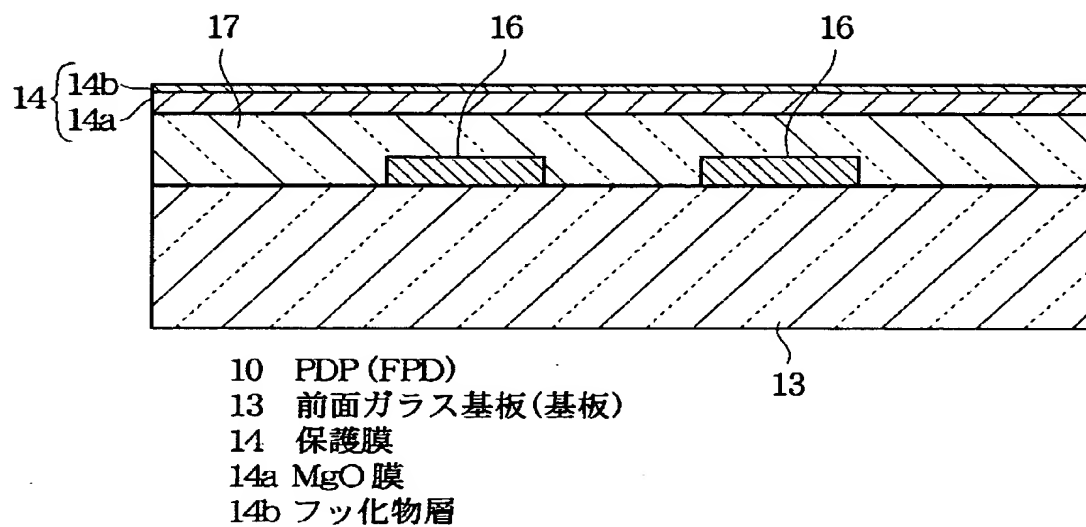
13 前面ガラス基板 (基板)

14, 34 保護膜

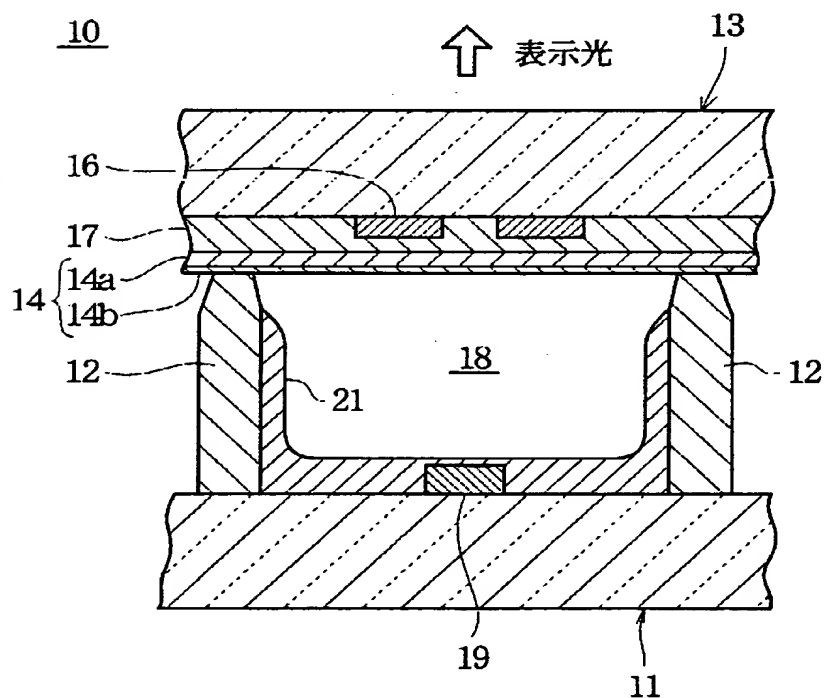
14a, 34a MgO膜

【書類名】 図面

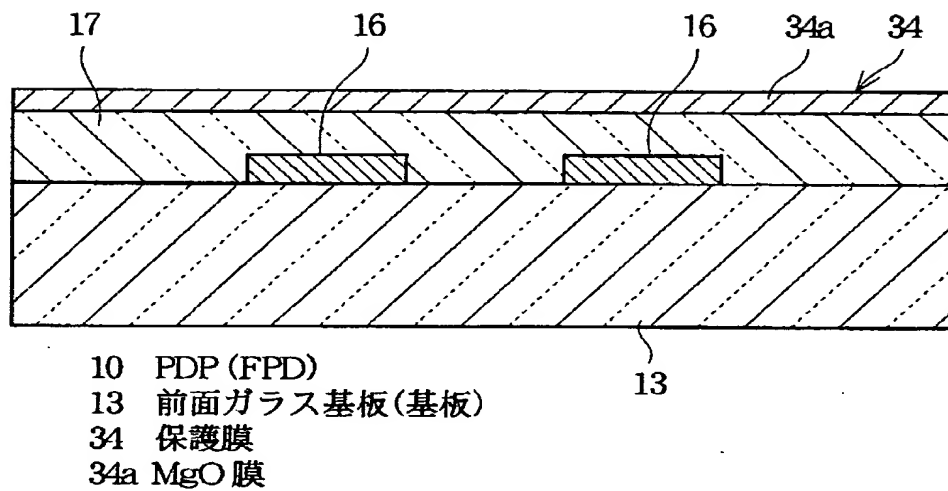
【図 1】



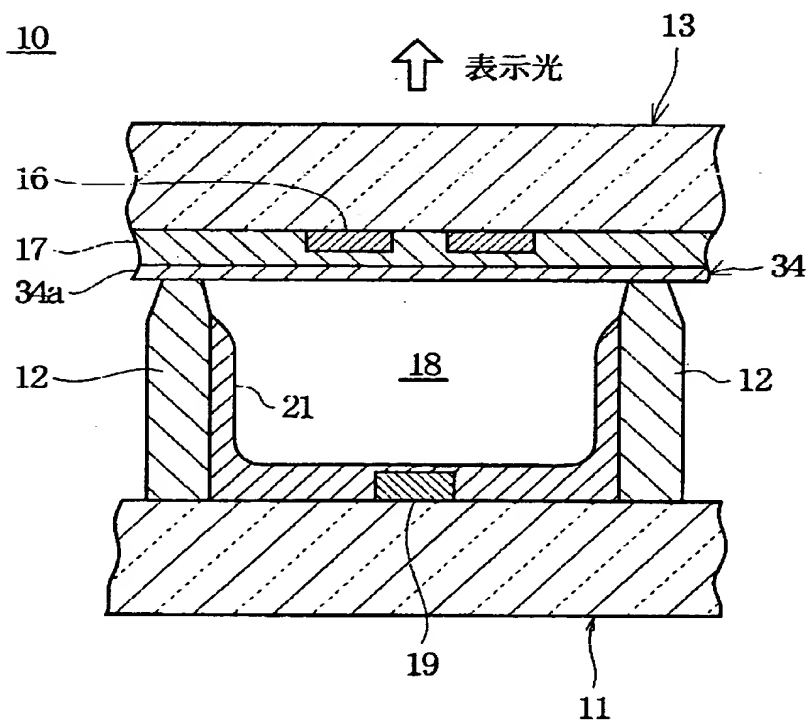
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】保護膜の基板（誘電体層）との密着性及び整合性の低下を防止でき、かつ保護膜の電気絶縁性の低下を防止できる。またMgO膜中のMgOが大気中のCO₂ガスと反応するのをフッ化物層が阻止することにより、MgOがFPDに有害なMgCO₃に変質するのを防止できる。更にMgO膜の表面にフッ化物層を比較的容易に形成できる。

【解決手段】基板13の表面にMgO膜14aが形成され、このMgO膜14aの表面にフッ化物層14bが形成される。フッ化物層14bはMgO_XF_Y（0 ≤ X < 1, 0 < Y ≤ 2）であり、このフッ化物層14bはガス状フッ素化剤とMgOとの反応によって得られる。またガス状フッ素化剤としてはフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF₃、SbF₅又はSF₄を用いることが好ましく、フッ化物層14bの厚さは0.1～1000nmの範囲内に形成されることが好ましい。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000006264
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100085372
【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋1丁目24番3号 新星和池袋
ビル4階
【氏名又は名称】 須田 正義

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日 1992年 4月10日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
氏 名 三菱マテリアル株式会社